

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-508059

(43) 公表日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 1 D 1/68		9546-4H	C 1 1 D 1/68
A 6 1 K 7/075		8615-4C	A 6 1 K 7/075
7/50		9164-4C	7/50

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-520919
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)3月10日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)9月19日
 (86) 国際出願番号 PCT/SE94/00198
 (87) 国際公開番号 WO94/21769
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月29日
 (31) 優先権主張番号 9300954-6
 (32) 優先日 1993年3月23日
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, FI, JP, NO, U S

(71) 出願人 ベロル・ノーベル・アー・ペー
 スウェーデン、エス-444 85 ステヌン
 グスンド (番地なし)
 (72) 発明者 ヨハンソン、インイエイエルド
 スウェーデン、エス-416 54 ヨーテボ
 リ、ボーイエルデスガータン、8
 (74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54) 【発明の名称】 アルキルグリコシド、洗浄のためのその用途および洗浄組成物

(57) 【要約】

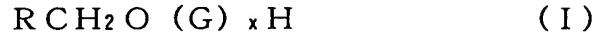
次式で示されるアルキルグリコシドにおいて、



Rは合計8~12個の炭素原子を有し、その炭素鎖中に式-CH(CH₃)-の基を2~4含むアルキル基であり、Gは単糖残基であり、xは1~4である。硬い表面の洗浄における界面活性剤としての上記アルキルグリコシドの用途がまた開示される。式(I)のアルキルグリコシド、錯化剤および可溶化剤を含む組成物がさらに開示される。

【特許請求の範囲】

1. 次の一般式で示されるアルキルグリコシドの、硬い表面の洗浄に対する界面活性剤としての用途。



式中、Rは合計8～12個の炭素原子を有し、かつその炭素鎖中に式 $-CH(CH_3)-$ の基を2～4含むアルキル基であり、Gは単糖残基であり、かつxは1～4である。

2. Rが9または10個の炭素原子を有するアルキル基であることを特徴とする、請求項1記載の用途。

3. Rが2または3のメチル置換を示すことを特徴とする、請求項1または2記載の用途。

4. Gがグルコース残基であることを特徴とする、請求項1、2または3記載の用途。

5. xが1または2であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の用途。

6. ラッカーを塗られたまたはラッカーを塗られていない金属表面の脱脂に対する洗浄組成物における界面活性剤として、式(I)で示されるアルキルグリコシドが用いられることを特徴とする、請求項1～5記載の用途。

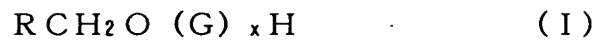
7. 式(I)のアルキルグリコシドに加えて、水溶性の可溶化剤および必要に応じて有機もしくは無機錯化剤を含むことを特徴とする、洗浄組成物。

8. 可溶化剤が、アルキルエーテルポリグリコール、グリコール、アルコールならびに／または第三級および／もし

くは第四級アルキルアミンアルコキシレートからなることを特徴とする、請求項7記載の洗浄組成物。

9. アルキルグリコシドの重量に基づいて1:3～3:1の量で可溶化剤を含み、かつアルキルグリコシドの重量に基づいて1:10～2:1の量で錯化剤を含むことを特徴とする、請求項6～8いずれか1項に記載の洗浄組成物。

10. 次の一般式で示されるアルキルグリコシド。



式中Rは合計8～12個の炭素原子を有し、かつその炭素鎖中に式—CH(CH₃)—の基を2～4含むアルキル基であり、Gは単糖残基であり、かつxは1～4である。

【発明の詳細な説明】

アルキルグリコシド、洗浄のためのその用途および洗浄組成物

本発明は、アルキル基が枝分かれメチル構造を有するアルキルグリコシドに関し、さらに、硬い表面 (hard surface) の洗浄における界面活性剤としてのアルキルグリコシドの用途に関する。本発明はまた、アルキルグリコシドが可溶化剤および好ましくは錯化剤とも組合せられる洗浄組成物に関する。

近年アルキルグリコシドは、脂肪族アルコールのエチレンオキシド付加物のような他の非イオン界面活性剤よりも容易に生分解され得る、ということが証明されてきていることから注目されている。したがって米国特許明細書第 3, 839, 318 号は、*n*-オクチルグルコシド、*n*-ヘキシルグルコシド、*n*-デシルグルコシド、*n*-ドデシルグルコシド、イソデシルグルコシド、イソウンデシルグルコシド、イソトリデシルグルコシドおよび対応するオリゴ糖のような、アルキルグルコシドおよびアルキルオリゴ糖の製造を開示する。米国法定発明登録 H 171 は、式 $R(OG)$ および $R(OG)_x$ で示されるアルキルグリコシドが優れた界面活性剤であることを記述する。これらの式中で、*R* は第 2 の炭素位置もしくはより高次の炭素原子位置で枝分かれするアルキル基またはアルケニル基であり、この枝分かれは、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルおよびこれらの組合わせの群

から選択される。*R* は約 7 ないし約 30 の炭素原子を含み、*G* はグルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、タロース、アロース、アルトロース、イドース、アラビノース、キシロース、リキソース、リボースおよびこれらの組合わせの群から選択される糖類基であり、*x* は 2 またはそれ以上の数である。例 1 は、実質上それぞれ 2-エチルヘキシルグリコシドおよびイソオクチルグリコシドから構成される 2 つの生成混合物の製造の記述を含む。

ドイツ特許第 2036472 号、ヨーロッパ特許第 306650 号、ヨーロッパ特許第 306651 号およびヨーロッパ特許第 366652 号はまた、とりわけアルキルグリコシドを記述する。

たとえば、一般的にアルキルグリコシドが生分解されやすいとしても、それらは

泡立ちが高すぎるため、および／または乏しい洗浄力のため、硬い表面の洗浄のように、多くの適用の範囲のうちの限られた範囲のものに対してのみ用いられる。それゆえ、容易に生分解し得る一方、既知のアルキルグリコシドよりも、硬い表面に対してよりよい洗浄効果を有する、および／または泡立ちがより低い非イオン界面活性剤を提供することが切実に望まれる。

本発明によると、驚くべきことに次式のようなアルキルグリコシドが見出される。



式中、Rは合計 8～12 個の炭素原子を有し、その炭素鎖

中に式 $-CH(CH_3)-$ で示される基を 2～4 含むアルキル基であり、Gは単糖残基、xは 1～4 である。このアルキルグリコシドは、硬い表面 (hard surface) を洗浄するための組成物における界面活性剤として都合よく用いられる。式 I のアルキルグリコシドは、ほぼ同じ鎖長の他のアルコールと比較して、低い泡立ち特性とともによい洗浄特性および湿潤特性を示す。これに加えて、このアルキルグリコシドは容易に分解され得、かつ生体毒性が低いことが証明されてきている。検査により、このアルキルグリコシドによって引き起こされるいかなる皮膚の炎症も見出されていない。好ましくは、2または3個のメチル基がある。Rが 9または10個の炭素原子を含み、xが 1または2である化合物は、よい洗浄力を有し、生成するのが比較的容易であり、特に好ましい。

本発明に従う化合物は、次式で示されるアルコール



(式中、Rは前述したとおりである) を、酸触媒の存在下で単糖と反応させることによって生成され、アルコールの単糖に対するモル比は 2 : 1～80 : 1 である。この触媒は、無機酸または有機酸であってよい。この反応は、90～120℃の減圧下で約 1～4 時間行なわれる。適宜、結果として生成する反応混合物は、まずろ過されてから有機および／または無機塩基によって中和され、必要に応じて過剰のアルコールはたとえば蒸留によって注意深く取除か

れる。

式 (I) のアルコールは、プロペン、ブテンまたはこれらの混合物を縮合することにより一般的な方法で生成され得、得られる二量体、三量体、四量体は、オキソプロセスによって炭素原子で伸長される。結果として生成するアルデヒドはそれから、対応するアルコールに容易に変換され得る。いくつかのエチル置換基が存在し得るが、得られるアルコールはメチルが枝分かれした構造の複合混合物を形成する。炭素鎖において見出される第4級炭素の量は大変少なく、第4級炭素を含むアルコールは、本発明に包含されない不純物とみなされるべきである。適切なアルコールの例は、エキサル (Exxal) 9、エキサル 10、エキサル 11、エキサル 12 およびエキサル 13 であり、これらはすべてエクソン化学 (Exxon Chemical) から購入できる。反応物として適切に用いられる単糖は、ペントースおよびヘキソースからなる。本発明のグリコシドの生成において用いられる単糖類の具体例は、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース、アロース、アルトロース、イドース、アラビノース、キシロース、リボースおよびリキソースである。グルコースは通常、商業上の理由により好まれる。

本発明に従ったアルキルグリコシドは、硬い表面 (hard surface) の洗浄に対する組成物における用途に適しており、たとえばこのような表面の脱脂または洗浄に対して適

している。ラッカーを塗られた金属表面またはラッカーを塗られていない金属表面の脱脂に関して、優れた結果が得られる。本発明のアルキルグリコシドの他に、これらの組成物は好ましくは水溶性の可溶化剤を含み、さらには錯化剤を含むことが適している。

可溶化剤の例は、モノブチルジエチレングリコールのようなアルキルエーテルポリアルキレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールおよびプロピレングリコールのようなグリコール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールのようなアルコール、アルキル基が4~8個の炭素原子を保持するアルキルグリコシド、ならびに／または直鎖もしくは枝分かれ、飽和もしくは不飽和であってもよいアルキル基が8~20個の炭素原子を有し、かつ6~

30モルのアルキレンオキシドがアミン1モルにつき付加された、第三級または第四級アミンアルコキシレートである。好ましくは、付加されるアルキレンオキシドの50～100モル%はエチレンオキシドからなり、残りは好ましくはプロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとブチレンオキシドとの混合物からなる。異なるアルキレンオキシドは、ランダムにまたはブロックで付加され得る。洗浄組成物を非常に低い泡立ちにしたい場合、アルキレンオキシド鎖は1～5モルのプロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドの付加で終わることが都合がよい。可溶化剤の、本発明のアルキルグリコシドに

対する割合は、通常1：10～5：1であり、好ましくは1：3～3：1である。

錯化剤は、無機リン酸塩またはNTA（ニトリロ三酢酸）、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、クエン酸またはポリカルボキシレートのような一般的な無機試薬または有機試薬であってもよい。加えられる量は、本発明のアルキルグリコシドの0重量%から300重量%まで変えられてよい。好ましくは、錯化剤のアルキルグリコシドに対する量比は1：10～2：1である。

洗浄組成物はさらに、pH-調節剤、泡防止剤、酵素、他の界面活性剤および芳香剤のような他の添加剤を含んでもよい。組成物は通常、水溶性であり、エマルジョン、マイクロエマルジョンまたは溶液の形態である。

本発明はここで、さらにいくつかの例によって説明される。

例1

アルキルグリコシドは、式(II)で示される2.6モルのアルコール（エキサル（Exxal）9）（式中、Rは約2（平均値）のメチル置換を示すC₈アルキルである）を、110℃および70ミリバールにおいて、0.015モルの硫酸の存在下で0.4モルのグルコースと反応させることにより生成された。この反応は、105分後に停止された。結果として生じた生成混合物は、真空下で過剰のアルコールを蒸留により取除くことによって処理された。収量

は105gであり、そのうち60%はC₉-枝分かれアルキルモノグルコシド、

15%はC₉-枝分かれアルキルジグリコシド、および残りはより高次のオリゴマーからなっていた。このグリコシドの平均重合度(DP)は約1.5であった。構造は、ガスクロマトグラフィー、質量分析法およびNMRにより決定された。

例2

アルキルグリコシドは、式(II)で示される7.6モルのアルコール(エキサル(Exxal)10)(式中、Rは約2.2(平均値)のメチル置換を示すC₉アルキルである)を、90~111℃および100ミリバールにおいて0.015モルの硫酸の存在下で1.2モルのグルコースと反応させることにより生成された。この反応は120分後に停止された。反応混合物は、真空下で過剰のアルコールを蒸留により取除くことによって処理された。収量は278gであり、そのうち60%はモノグリコシド、12%はジグリコシド、および残りはより高次のオリゴマーからなっていた。このグリコシドの平均重合度(DP)は1.6であった。

例3

組成物の1重量部に対して10重量部の水で希釈された以下に示す各々20mlの洗浄組成物が、鉱油、煤、塩および粘土によって汚された垂直に並べられた鉄薄板上に塗布された。塗布後、被覆された表面は、いかなる機械的処

理を施すことなく水で洗浄された。

成 分	組 成 物 (重 量 %)						
	1	2	A	B	C	D	E
グルコシド (例 1)	5						
グルコシド (例 2)		5					
グルコシド A			5				
グルコシド B				5			
グルコシド C					5		
グルコシド D						5	
ブチルジエチレングリ コール			11	11	11	11	11
第四級エトキシル化脂 肪族アミン (ベロル(Berol) 555)	4	4					
N T A (ニトリロ三酢 酸)	5	5	3	3	3	3	5
水	86	86	81	81	81	81	84

グルコシド A = 2 - エチルヘキシル - O (G) . H

グルコシド B = イソオクチル - O (G) . H

グルコシド C = n - ドデシル / n - テトラデシルグルコ
シド (A P G - 6 0 0、ヘンケル (Henkel))

グルコシド D = n - デシルグルコシド (ルテンソル (Lu
tensol) G D - 7 0、B A S F)

G = グルコシド残基

x = 1 . 5 (平均値)

達成された洗浄効果は、その実際の清潔さとともにきれいにされた表面積に関
して評価された。数字 1 は改良がみられないことを示し、数字 10 は完全にきれ
いな表面を意味する。以下に示すような結果が得られた。

組成物	きれいにされた表面 (cm ²)	清潔さ
1	112	6
2	144	8
A	0	1
B	80	4
C	48	6
D	72	6
E	0	1

調製済みの異なる溶液の泡立ちが、ロスマイルズ (Ross-Miles) A S T M D 1173-53に従って測定された。以下に示すような結果が得られた。

組成物	泡の高さ (mm)	
	瞬 時	5 分後
1	5	0
2	8	0
A	7	0
B	20	3
C	67	63
D	46	45

これらの結果から、本発明に従ったアルキルグリコシドは優れた洗浄力を示し、10～14個の炭素原子を保持する炭素直鎖を有する一方、同時に、容認できる程度の泡立ちを示すアルキルグリコシドよりも明らかに優れていることが明らかである。8個の炭素原子を保持するアルキル基、を有するアルキルグリコシドを含む組成物は、不十分な洗浄力を示した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 94/00198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC5: C11D 1/66 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC5: C11D, C07H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
SE,DK,FI,NO classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3839318 (RICHARD C. MANSFIELD), 1 October 1974 (01.10.74)	1-10
A	DE, B2, 2036472 (ATLAS CHEMICAL INDUSTRIES INC.), 7 December 1978 (07.12.78)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<ul style="list-style-type: none"> * Special categories of cited documents * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance * "E" earlier document but published on or after the international filing date * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed * "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention * "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone * "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art * "&" document member of the same patent family 		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 June 1994		08 -07- 1994
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer Dagmar Järvman Telephone No. +46 8 782 25 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

28/05/94

International application No.

PCT/SE 94/00198

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-	3839318	01/10/74	NONE		
DE-B2-	2036472	07/12/78	FR-A-	2055596	07/05/71
			GB-A-	1277516	14/06/72
			US-A-	3772269	13/11/73

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)